

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **05-339659**(43)Date of publication of application : **21.12.1993**

---

(51)Int.Cl. **C22C 1/05**  
**B22F 1/00**  
**C22C 29/00**  
**C22C 29/08**

---

(21)Application number : **04-171659**(71)Applicant : **TOSHIBA TUNGALOY CO LTD**(22)Date of filing : **05.06.1992**(72)Inventor : **SEKI MASAHIRO**  
**FUKAWA ATSUSHI**  
**UEKI MITSUO**

---

**(54) PRODUCTION OF SINTERED HARD ALLOY HAVING SHEET-LIKE TUNGSTEN CARBIDE AND COATED SINTERED HARD ALLOY**

## (57)Abstract:

PURPOSE: To easily obtain the sintered hard alloy by specifying the composition of starting material and manufacturing conditions and particularly performing the control of the grain size of WC just before heating and sintering in a WC-(cubic system compound)-Co sintered hard alloy.

CONSTITUTION: A starting material having a composition consisting of, by weight, 1-25% of powder of Co and/or Ni, 3-40% of cubic system compound forming powder of one or more kinds among the carbides and nitrides of the group IVa, Va, and VIa metals of the periodic table and mutual solid solutions thereof, and the balance WC powder is prepared. This starting material is subjected to respective stages of mixing and crushing, compaction of a green compact, and heating in a nonoxidizing atmosphere, by which the sintered hard alloy can be formed. In this method, the average grain size of WC after the mixing and crushing stage is regulated to  $\leq 0.5\mu\text{m}$  and also heating temp. is regulated to  $\geq 1450^\circ\text{C}$ . Further,  $\geq 15\%$  of the WC existing in the sintered hard alloy is constituted of a laminar WC where the maximum grain size is regulated to  $1-10\mu\text{m}$  and the maximum size is regulated so that it becomes two or more times the minimum size. By this method, the necessity of the use of a solid solution supersaturatedly containing WC difficult to be formed can be obviated.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 06.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 13.06.2002

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the covered cemented carbide which comes to form a hard coat in the front face of the cemented carbide produced by the process and this process of the cemented carbide which has the tungsten carbide of a tabular.

[0002]

[Description of the Prior Art] General and cemented carbide are divided roughly into WC-Co system cemented carbide and WC-cubic system compound-Co system cemented carbide. Problem \*\*\*\* that the antinomy-inclination for abrasion resistance to fall if these cemented carbide raises deficit-proof nature, and for deficit-proof nature to fall if abrasion resistance is raised conversely is shown. A large number [ the proposal of the cemented carbide which was going to raise deficit-proof nature as what solves this problem, without reducing abrasion resistance ]. As the one method of these proposals, there is cemented carbide which made the tabular tungsten carbide contain, and JP,47-23049,B, JP,47-23050,B, and JP,2-47239,A are in the typical thing.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Among the advanced technology about the cemented carbide which made the tungsten carbide of a tabular contain, after [ 0.1 - 40 % of the weight ] remaining mainly with Co metal powder and grinding and drying colloid tungsten-carbide powder in a liquid, it heats and quenches to JP,47-23049,B and JP,47-23050,B, and the cemented carbide which the tungsten carbide of the tabular which the upper limit is 0.1-50micro, and becomes by 3 or more times of the lower limit contained is indicated.

[0004] The manufacture method of the cemented carbide indicated by both [ these ] official reports is a method using the grain growth operation of the tungsten carbide in WC-Co system cemented carbide. If this is applied to WC-cubic system compound-Co system cemented carbide, since a cubic system compound will serve as depressant action of grain growth of a tungsten carbide, using as it is and depositing the tungsten carbide of a tabular has the problem of being difficult.

[0005] On the other hand, the manufacture method of the cemented carbide of making a tungsten carbide crystallize as a tungsten carbide of a tabular using the start raw material of the solid solution contained in supersaturation at the time of heating sintering is indicated by JP,2-47239,A. Although the method indicated by this official report is applicable to WC-cubic system compound-Co system cemented carbide In using that it is difficult to produce the solid solution which contained the tungsten carbide in supersaturation, and the supersaturated solid solution which was added and mixed and produced the tungsten carbide especially as a start raw material There is a problem of the tungsten carbide crystallized from a supersaturated solid solution at the time of heating sintering crystallizing on the existing tungsten carbide, and being hard coming to crystallize the tungsten carbide of a tabular as a result.

[0006] this invention is what solved the above troubles. specifically By controlling particle size of the tungsten carbide in front of the composition component of a start raw material, manufacture conditions, especially heating sintering, without using the solid solution which contained the tungsten carbide in supersaturation It aims at offer of the covered cemented carbide which formed the hard coat in the cemented carbide obtained by the process and this process of the cemented carbide which can make the tungsten carbide of a tabular contain easily in WC-cubic system compound-Co system cemented carbide.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The place which was performing examination for raising deficit-proof nature, without this invention persons reducing the abrasion resistance of the WC-cubic system compound-Co system cemented carbide well used as a cutting tool, The cemented carbide which the tungsten carbide of a tabular contained If propagation resistance of a crack being raised and the cubic system compound exist Although it is said that crystallization of the tungsten carbide of a tabular is suppressed, by controlling the particle size of the composition component of a start raw material, and the tungsten carbide in front of heating sintering, the knowledge that the tungsten carbide of a tabular is crystallized easily is acquired, and it comes to complete this invention.

[0008] The process of the cemented carbide which has the tabular tungsten carbide of this invention Namely, Co and/ 3 - 40 % of the weight of or at least one sort of cubic system compound formation powder in 1 - 25 % of the weight of powder of nickel, 4a and 5a of a periodic table, and the carbide of 6a group metal, nitrides, and these mutual solid solutions, It is the method of producing cemented carbide through a preferential grinding process, a powder green-compact forming cycle, and the heating process in the inside of a non-oxidizing atmosphere using the start raw material which consists of remaining tungsten-carbide

powder. This tungsten carbide in the mixed-powder end after this preferential grinding process That it is 0.5 micrometers or less of mean particle diameters, and this heating 15% or more of the tungsten carbide which exists in being carried out above 1450 degrees C and this cemented carbide is characterized by consisting of a tungsten carbide of the tabular which it is 1-10 micrometers in upper limit, and this upper limit becomes above the double precision of the lower limit.

[0009] When the amount of tungsten carbides of the tabular contained in the cemented carbide after sintering if the powder of Co and/or nickel becomes less than 1% of the weight among the start raw materials used in the process of the cemented carbide of this invention decreases and the effect to deficit-proof nature increases with a bird clapper exceeding 25 % of the weight conversely weakly, abrasion resistance becomes low practical less. Moreover, if the amount of tungsten carbides of the tabular contained in the cemented carbide after sintering if cubic system compound formation powder becomes less than 3% of the weight among start raw materials decreases notably and the effect to deficit-proof nature increases with a bird clapper exceeding 40 % of the weight conversely weakly, since the cubic system compound itself is brittleness, the deficit-proof nature of cemented carbide will also fall.

[0010] With the cubic system compound formation powder used as this start raw material On the thing and concrete target which the crystal which exists in the cemented carbide after heating sintering becomes with cubic structure For example, TiC, TiN, Ti (C, N), Ti (C, O), Ti (N, O), The powder of Ti (C, N, O), C (Ti, W), C (Ti, Ta, W), C (Ti, Ta, Nb, W), TaC, NbC, C (Ti, Ta), C (Ta, Nb), and C (Ti, Ta, Nb) can be mentioned.

[0011] The preferential grinding process in the process of the cemented carbide of this invention is a process which puts in a start raw material and the trituration inclusion made from cemented carbide, for example, a ball, and organic solvents, such as an acetone, in a container, and carries out preferential grinding of the start raw material by methods, such as a rotating type ball mill, a vibration ball mill, and attritor, using the container lined by the stainless steel container or cemented carbide.

[0012] The tungsten carbide which exists during the end of mixed powder dried, the organic solvent was made to \*\*\*\* after preferential grinding, and it obtained is important for a bird clapper at 0.5 micrometers or less of mean particle diameters. In order to set the mean particle diameter of the tungsten carbide in this end of mixed powder to 0.5 micrometers or less, the mean particle diameter of the tungsten carbide used as a start raw material uses preferably 2.0 micrometers or less of tungsten carbides of 0.5-1.5 micrometers of mean particle diameters. Exceeding 2.0 micrometers, when large, the mean particle diameter of the tungsten carbide to be used can have only a tungsten carbide at an above-mentioned preferential grinding process, can turn minutely, subsequently to the inside of it can make other start raw materials intermingled, and can also carry out preferential grinding again. What is necessary is to carry out minute amount sampling of the end of mixed powder in the middle of preferential grinding, although the time at the time of preferential grinding changes with the ratios and preferential grinding methods of the size of the particle of a tungsten carbide used as a start raw material, the amount of a start raw material, the ratio of the amount of trituration inclusion, the configuration of trituration inclusion and the amount of the organic solvent, and the capacity of a container and the volume of the matter in a container, and just to determine that the mean particle diameter of the tungsten carbide in the

[0013] In order to fabricate the end of mixed powder it obtained after preferential grinding to a powder green compact, for example, it is carried out from the former, it can carry out using golden die forming, extrusion molding, injection molding, and casting. In this way, when heating the obtained powder green compact in a non-oxidizing atmosphere, 1450 degrees C or more are sintering above 1500 degrees C preferably in a vacuum, hydrogen, nitrogen, or inert gas atmosphere. Thus, after sintering, it is also desirable to give the hot isostatic process (HIP processing) currently performed from the former if needed, and to consider as still more precise cemented carbide.

[0014] In this way, 15% or more of the tungsten carbide to which the obtained cemented carbide exists in cemented carbide contains the tungsten carbide of a tabular, and the tungsten carbide of a tabular here means the shape of a triangle, a needle, and the thing which it becomes from the tungsten carbide of cylindrical and a trapezoidal shape, and the upper limit of those grain shapes is 1-10 micrometers, and the upper limit becomes above the double precision of the lower limit, when the arbitrary cross sections of cemented carbide are observed with a scanning electron microscope.

[0015] On the front face of the cemented carbide containing the tungsten carbide of the tabular produced as mentioned above It has by the chemical vapor deposition (CVD) and physical vapor deposition (PVD) which are performed from the former. 4a and 5a of a periodic table, the carbide of 6a group metal, a nitride, oxides, and these mutual solid solutions, When it is made the covered cemented carbide in which the monolayer or the multilayer coat which consists of at least one sort in aluminum-oxide, aluminum nitride, diamond, and diamond-like carbon or cubic boron nitride was formed, it excels in abrasion resistance, deficit-proof nature, and a peeling resistance. Since it will become long lasting if it uses especially as a cutting tool, it is desirable.

[0016]

[Function] The process of this invention is carrying out the operation to which the composition component ratio which is mainly concerned with the cubic system compound formation powder made to exist in a start raw material to the particle size of the tungsten carbide which exists during the mixed-powder end after preferential grinding promotes crystallization of the tungsten carbide of a tabular at the time of heating sintering. Moreover, the covered cemented carbide in which the hard coat was formed on the front face of the cemented carbide obtained by this process is carrying out the operation to which the tungsten carbide of the tabular which exists in cemented carbide raises the adhesion of cemented carbide and a coat, and the operation which prevents the crack propagation in cemented carbide.

[0017]

[Example 1] Using the tungsten carbide (WC powder) of 1.5 micrometers of mean particle diameters, the cubic system compound powder (following and betat and publication) which becomes by 45%WC-22%TiC-33% TaC (% of the weight) of solid solution, and Co powder, as shown in Table 1, it blended. When it became the particle size with which carried out preferential grinding of the combination powder of Table 1 with the ball made from cemented carbide, and the acetone solvent, and the mean particle diameter of the tungsten carbide after preferential grinding indicated it to be to Table 1 in the container made from stainless steel, preferential grinding was stopped, it dried and the end of mixed powder was obtained. After fabricating the end of these mixed powder to a powder green compact, 1500-degree-C vacuum sintering and the comparison article 1 sintered 1420-degree-C vacuum sintering and the comparison article 2 by 1380-degree-C vacuum sintering, and this invention article 1 produced each sample. In this way, the arbitrary cross sections of the obtained this invention article 1, the comparison article 1, and the comparison article 2 were observed with the scanning electron microscope, the rate of the tungsten carbide of the tabular which exists during each alloy organization was searched for, and the result was shown in Table 1. Measurement of the tungsten carbide of a tabular considered that all triangle-like tungsten carbides were tabular tungsten carbides, and, otherwise, measured and judged the upper limit and the lower limit about the tungsten carbide of a needle, a cylinder, and a trapezoidal shape.

[0018]

[Table 1]

試料番号	配合組成 (wt%)			混合粉砕後の WC 平均粒径 (μm)	超硬合金中の全 WC に対する 板状 WC の割合 (vol%)
	WC	β t	Co		
本発明品 1	90.2	3	6.8	0.5	15
比較品 1	91.2	2	6.8	0.5	10
比較品 2	93.2	0	6.8	0.5	10

Moreover, anti-\*\*\*\* in the hardness (hyperventilation) of each cemented carbide of this invention article 1, the comparison article 1, and the comparison article 2, the total crack length generated from four corners of the Vickers indentation in 50kg load, and a room temperature was measured, and each result was shown in Table 2.

[0019] Subsequently, it had in the front face of the cemented carbide of this invention article 1, the comparison article 1, and the comparison article 2 by the CVD currently performed from the former, the TiC coat of 4-micrometer thickness, Ti (C, N) coat of 2-micrometer thickness, and the TiN coat of 0.5 thickness were formed in order, and this invention article 1-1, the comparison article 1-1, and the comparison article 2-1 were obtained. Using this invention article 1-1, the comparison article 1-1, and the comparison article 2-1, the cutting examination by the following (A) abrasion resistance examination and the deficit-proof [ (B) ] sex test was performed, and each result was written together to Table 2.

(A) \*\*ed [ wear-resistant examination ] material : S48C (HB:240-250)

Electrode holder : CSBNR2525 chip configuration: SNGN120408 cutting speed : It sends 200 m/min. : It cuts deeply 0.3 mm/rev. : 1.5mm evaluation : The amount of average flank wears after 30-minute cutting (V'B)

The amount of the maximum flank wears (VB), and the amount of craters (KT)

(B) \*\*ed [ deficit-proof sex-test ] material : S48C (260 or 4 [ HB:250 - ] slot is entered)

Electrode holder : CSBNR2525 chip configuration: SNGN120408 cutting speed : It cuts deeply 100 m/min. : 1.5mm evaluation : It expressed with delivery when a deficit or a chipping arises.

[0020]

[Table 2]

試料番号	硬さ (HV) (kgf/mm <sup>2</sup> )	クラック長 (μm)	抗折力 (kgf/mm <sup>2</sup> )	(A) 耐摩耗性試験			(B) 耐久損性試験 送り (mm/rev)		
				V' s (mm)	V <sub>B</sub> (mm)	Kt (mm)	1回目	2回目	3回目
本発明品 1-1	1435	470.6	255	0.50	0.80	0.02	0.35	0.35	0.35
比較品 1-1	1428	480.0	260	0.55	0.90	0.03	0.25	0.25	0.25
比較品 2-1	1423	485.5	288	0.55	0.85	0.02	0.20	0.20	0.20

[0021]

[Example 2] Using the start raw material indicated in the example 1, as shown in Table 3, it blended. Processing the combination powder of Table 3 like the example 1, the comparison articles 3 are the comparison article 1 and these conditions of an example 1, it is this invention article 1 and these conditions of an example 1, and it produced [ this invention article 2 sintered the comparison article 4 on the comparison article 2 and these conditions of an example 1, and ] each sample. In this way, the rate of the tungsten carbide of a tabular was searched for for this invention article 2, the comparison article 3, and the comparison article

4 which were obtained like the example 1, and the result was shown in Table 3.

[0022]

[Table 3]

試料番号	配合組成 (wt%)			混合粉砕後の WC	超硬合金中の全 WC に対する
	WC	$\beta$ t	Co	平均粒径 ( $\mu$ m)	板状 WC の割合 (vol%)
本発明品 2	82.9	10	7.1	0.1	30
比較品 3	82.9	10	7.1	1.0	12
比較品 4	82.9	10	7.1	1.2	0

Moreover, each of this invention article 2, the comparison article 3, and the comparison article 4 was shown in Table 4 in quest of hardness, crack length, and room temperature anti-\*\*\*\* like the example 1. Subsequently, the coat was formed in the front face of this invention article 2, the comparison article 3, and the comparison article 4 like the example 1, and each was used as this invention article 2-1, the comparison article 3-1, and the comparison article 4-1. Using these this invention article 2-1, the comparison article 3-1, and the comparison article 4-1, (A) abrasion resistance examination and the deficit-proof [ (B) ] sex test of an example 1 were performed, and the result was written together to Table 4.

[0023]

[Table 4]

試料番号	硬さ (HV) (kgf/mm <sup>2</sup> )	クラック長 ( $\mu$ m)	抗折力 (kgf/mm <sup>2</sup> )	(A) 耐摩耗性試験			(B) 耐久損性試験 送り (mm/rev)		
				V' s (mm)	Vs (mm)	Kt (mm)	1 回目	2 回目	3 回目
本発明品 2-1	1541	491.5	224	0.30	0.50	0.02	0.35	0.35	0.35
比較品 3-1	1550	620.0	228	0.30	0.50	0.03	0.25	0.25	0.25
比較品 4-1	1557	702.0	235	0.30	0.50	0.03	0.20	0.25	0.20

[0024]

[Example 3] Using the start raw material indicated in the example 1, as shown in Table 5, it blended. Processing the combination powder of Table 5 like the example 1, the comparison articles 5 are the comparison article 1 and these conditions of an example 1, it is this invention article 1 and these conditions of an example 1, and it produced [ this invention article 3 sintered the comparison article 6 on the comparison article 2 and these conditions of an example 1, and ] each sample. In this way, the rate of the tungsten carbide of a tabular was searched for for this invention article 3, the comparison article 5, and the comparison article 6 which were obtained like the example 1, and the result was shown in Table 5.

[0025]

[Table 5]

試料番号	配合組成 (wt%)			混合粉砕後の WC	超硬合金中の全 WC に対する
	WC	$\beta$ t	Co	平均粒径 ( $\mu$ m)	板状 WC の割合 (vol%)
本発明品 3	72.6	20	7.4	0.3	20
比較品 5	72.6	20	7.4	1.0	10
比較品 6	72.6	20	7.4	1.2	0

Moreover, each of this invention article 3, the comparison article 5, and the comparison article 6 was shown in Table 6 in quest of hardness, crack length, and room temperature anti-\*\*\*\* like the example 1. Subsequently, the coat was formed in the front face of this invention article 3, the comparison article 5, and the comparison article 6 like the example 1, and each was used as this invention article 3-1, the comparison article 5-1, and the comparison article 6-1. Using these this invention article 3-1, the comparison article 5-1, and the comparison article 6-1, (A) abrasion resistance examination and the deficit-proof [ (B) ] sex test of an example 1 were performed, and the result was written together to Table 6.

[0026]

[Table 6]

試料番号	硬さ (HV) (kgf/mm <sup>2</sup> )	クラック長 (μm)	抗折力 (kgf/mm <sup>2</sup> )	(A) 耐摩耗性試験			(B) 耐欠損性試験 送り (mm/rev)		
				V' s (mm)	Vs (mm)	Kt (mm)	1回目	2回目	3回目
本発明品 3-1	1566	533.3	203	0.25	0.43	0.03	0.35	0.35	0.35
比較品 5-1	1580	650.0	215	0.25	0.43	0.02	0.25	0.25	0.20
比較品 6-1	1588	704.0	229	0.25	0.42	0.02	0.20	0.20	0.20

[0027]

[Example 4] Using the start raw material and nickel powder which were indicated in the example 1, as shown in Table 7, it blended. (A Co-nickel ratio is 50:50) Processing the combination powder of Table 5 like the example 1, the comparison articles 7 are the comparison article 1 and these conditions of an example 1, it is this invention article 1 and these conditions of an example 1, and it produced [ this invention article 4 sintered the comparison article 8 on the comparison article 2 and these conditions of an example 1, and ] each sample. In this way, the rate of the tungsten carbide of a tabular was searched for for this invention article 4, the comparison article 7, and the comparison article 8 which were obtained like the example 1, and the result was shown in Table 7.

[0028]

[Table 7]

試料番号	配合組成 (wt %)			混合粉砕後の WC	超硬合金中の全 WC に対する
	WC	β t	Co	平均粒径 (μm)	板状 WC の割合 (vol %)
本発明品 4	51.9	40	8.1	0.4	18
比較品 7	49.9	42	8.1	1.0	10
比較品 8	51.9	40	8.1	1.3	0

Moreover, each of this invention article 4, the comparison article 7, and the comparison article 8 was shown in Table 8 in quest of hardness, crack length, and room temperature anti-\*\*\*\* like the example 1. Subsequently, the coat was formed in the front face of this invention article 4, the comparison article 7, and the comparison article 8 like the example 1, and each was used as this invention article 4-1, the comparison article 7-1, and the comparison article 8-1. Using these this invention article 4-1, the comparison article 7-1, and the comparison article 8-1, (A) abrasion resistance examination and the deficit-proof [ (B) ] sex test of an example 1 were performed, and the result was written together to Table 8.

[0029]

[Table 8]

試料番号	硬さ (HV) (kgf/mm <sup>2</sup> )	クラック長 (μm)	抗折力 (kgf/mm <sup>2</sup> )	(A) 耐摩耗性試験			(B) 耐欠損性試験 送り (mm/rev)		
				V' s (mm)	Vs (mm)	Kt (mm)	1回目	2回目	3回目
本発明品 4-1	1570	540.6	195	0.23	0.42	0.02	0.30	0.30	0.30
比較品 7-1	1595	680.0	197	0.23	0.42	0.02	0.20	0.20	0.20
比較品 8-1	1602	732.0	205	0.23	0.42	0.02	0.20	0.20	0.20

[0030]

[Effect of the Invention] The process of the cemented carbide of this invention is effective in crystallization of the tungsten carbide of a tabular being easy and the crystallization rate of the tungsten carbide of a tabular becoming high.

[0031] moreover, there is an outstanding effect that it raises deficit-proof nature notably, without causing a wear-resistant fall when the effect that the progress of a crack which judged the cemented carbide which the tungsten carbide of the tabular obtained by the process of this invention crystallized from crack length is suppressed 2 to 25% uses a certain thing and the covered cemented carbide which formed the coat in this cemented carbide further as a cutting tool

[Translation done.]





\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The process of the cemented carbide which has the tabular tungsten carbide characterized by satisfying following (a), (b), and (c) in the method of producing cemented carbide through a preferential grinding process, a powder green-compact forming cycle, and the heating process in the inside of a non-oxidizing atmosphere using the start raw material characterized by providing the following 1 - 25 % of the weight of powder of Co and/or nickel 3 - 40 % of the weight of at least one sort of cubic system compound formation powder in 4a and 5a of a periodic table, the carbide of 6a group metal, nitrides, and these mutual solid solutions The remaining tungsten-carbide powder  
(a) This tungsten carbide after this preferential grinding process being 0.5 micrometers or less of mean particle diameters and (b) this heating being performed above 1450 degrees C and (c) this cemented carbide are the tungsten carbide of the tabular which it is the upper limit whose 15% or more of the tungsten carbide which exists in this cemented carbide is 1-10 micrometers, and this upper limit becomes above the double precision of the lower limit to a bird clapper. [Claim 2] The covered cemented carbide which forms the monolayer or the multilayer coat which consists of at least one sort in a [ 4 ] and 5a, carbide [ of 6a group metal ], nitride, oxides and these mutual solid-solutions, aluminum-oxide, aluminum nitride, diamond, and diamond-like carbon, or cubic boron nitride in the front face of the cemented carbide obtained by the process according to claim 1, and is characterized by the bird clapper. [ of a periodic table ]

---

[Translation done.]

## WEST

## End of Result Set



Generate Collection

Print

L3: Entry 1 of 1

File: DWPI

Dec 21, 1993

DERWENT-ACC-NO: 1994-032099  
DERWENT-WEEK: 199404  
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Cemented tungsten carbide prodn - by mixing and pulverising carbide, cubic crystal cpd., cobalt and/or nickel powder and tungsten carbide

PATENT-ASSIGNEE: TOSHIBA TUNGALLOY KK (TTUN)

PRIORITY-DATA: 1992JP-0171659 (June 5, 1992)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP <u>05339659</u> A	December 21, 1993		006	C22C001/05

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 05339659A	June 5, 1992	1992JP-0171659	

INT-CL (IPC): B22F 1/00; C22C 1/05; C22C 29/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05339659A

## BASIC-ABSTRACT:

The cemented carbide is made by mixing and pulverising a starting raw material comprising 1-25 wt% Co and/or Ni powder, 3-40 wt% cubic crystal cpd. forming powder of at least one of carbide, nitride of Gp 4a, 5a, and 6a metals and their mutual solid soln., and balance W-carbide powder to obtain W-carbide having up to 0.5 microns mean size, and heating the pulverised starting raw material in a non-oxidising atmos. at least 1450 deg.C, to obtain the cemented carbide contg. at least 15% W-carbide of max. size of 1-10 microns, but at least 2 times the min. size.

Coated cemented carbide has a single or multilayer coating comprising at least one of carbide, nitride, oxide of 4a, 5a, 6a, group metals in the periodic table, their mutual solid soln. Al-oxide, Al-nitride, diamond, diamond-like C, and cubic B-nitride, formed on the surface of the cemented carbide.

USE - Used for WC-cubic crystal cpd.-Co cemented carbides, having high crystallisation ratio of lamellar W-carbide.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05339659A

## EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: L02 M22 P53

CPI-CODES: L02-H02A; L02-J01; M13-E02; M22-H03G; M26-B12;

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-339659

(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 1/05	G			
B 2 2 F 1/00	Q			
	M			
C 2 2 C 29/00	Q			
29/08				

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-171659

(22)出願日 平成4年(1992)6月5日

(71)出願人 000221144

東芝タンガロイ株式会社

神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地

(72)発明者 関 雅浩

神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地 東

芝タンガロイ株式会社内

(72)発明者 府川 敦

神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地 東

芝タンガロイ株式会社内

(72)発明者 植木 光生

神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地 東

芝タンガロイ株式会社内

(54)【発明の名称】 板状炭化タングステンを有する超硬合金の製法及び被覆超硬合金

(57)【要約】

【目的】 WC-立方晶系化合物-C<sub>o</sub>超硬合金において、板状の炭化タングステンの晶出を容易にし、かつ板状の炭化タングステンの晶出率を高める製法の提供を主目的とする。

【構成】 WC-立方晶系化合物-C<sub>o</sub>超硬合金において、出発原料中の立方晶系化合物形成粉末量と、出発原料を混合粉砕した後の炭化タングステンの平均粒径とを特に制御することにより、加熱焼結時に板状の炭化タングステンを晶出させるという製法。

【効果】 従来のWC-C<sub>o</sub>超硬合金、又はWC-立方晶系化合物-C<sub>o</sub>超硬合金における板状の炭化タングステンの晶出超硬合金に比べて、製造工程が簡易で、かつ板状の炭化タングステンの晶出率が高いという効果がある。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 C<sub>o</sub>及び/又はNiの粉末1〜25重量%と、周期律表の4a, 5a, 6a族金属の炭化物、窒化物及びこれらの相互固溶体の中の少なくとも1種の立方晶系化合物形成粉末3〜40重量%と、残り炭化タングステン粉末とからなる出発原料を用いて、混合粉碎工程、粉末圧粉体成形工程及び非酸化性雰囲気中での加熱工程を経て超硬合金を作製する方法において、下記

(a), (b) 及び (c) を満足することを特徴とする板状炭化タングステンを有する超硬合金の製法。

(a) 該混合粉碎工程後の該炭化タングステンは、平均粒径0.5 $\mu$ m以下であること、  
(b) 該加熱は、1450℃以上で行なわれること、  
(c) 該超硬合金は、該超硬合金中に存在する炭化タングステンの15%以上が1〜10 $\mu$ mの最大寸法で、かつ該最大寸法が最小寸法の2倍以上でなる板状の炭化タングステンからなること、

【請求項2】 請求項1に記載の製法により得た超硬合金の表面に、周期律表の4a, 5a, 6a族金属の炭化物、窒化物、酸化物及びこれらの相互固溶体、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、ダイヤモンド、ダイヤモンド状炭素又は立方晶窒化ホウ素の中の少なくとも1種からなる単層もしくは多層の被膜を形成してなることを特徴とする被覆超硬合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、板状の炭化タングステンを有する超硬合金の製法及びこの製法により作製した超硬合金の表面に硬質被膜を形成してなる被覆超硬合金に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 一般的、超硬合金は、WC-C<sub>o</sub>系超硬合金とWC-立方晶系化合物-C<sub>o</sub>系超硬合金に大別される。これらの超硬合金は、耐欠損性を高めると耐摩耗性が低下し、逆に耐摩耗性を高めると耐欠損性が低下するという二律背反的傾向を示すという問題がある。この問題を解決するものとして、例えば耐摩耗性を低下させずに耐欠損性を高めようとした超硬合金の提案が多数ある。これらの提案の1つの方法として、板状炭化タングステンを含有させた超硬合金があり、その代表的なものに特公昭47-23049号公報、特公昭47-23050号公報及び特開平2-47239号公報がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 板状の炭化タングステンを含有させた超硬合金に関する先行技術の内、特公昭47-23049号公報及び特公昭47-23050号公報には、0.1〜40重量%の主としてC<sub>o</sub>金属粉末と残りコロイド状炭化タングステン粉末を液体中で粉碎及び乾燥した後、加熱及び急冷して、最大寸法が0.1〜50 $\mu$ mで、かつ最小寸法の3倍以上でなる板状の炭化

タングステンの含有した超硬合金について記載されている。

【0004】 これら両公報に記載されている超硬合金の製造方法は、WC-C<sub>o</sub>系超硬合金における炭化タングステンの粒成長作用を利用した方法である。これをWC-立方晶系化合物-C<sub>o</sub>系超硬合金に適用すると、立方晶系化合物が炭化タングステンの粒成長の抑制作用となるために、そのまま利用して板状の炭化タングステンを析出させることは困難であるという問題がある。

10 【0005】 一方、特開平2-47239号公報には、炭化タングステンを過飽和に含有した固溶体を出発原料を用いて、加熱焼結時に板状の炭化タングステンとして晶出させるという超硬合金の製造方法が記載されている。同公報に記載されている方法は、WC-立方晶系化合物-C<sub>o</sub>系超硬合金に適用することができるが、炭化タングステンを過飽和に含有した固溶体を作製するのが困難であること、特に、炭化タングステンを添加及び混合して作製した過飽和固溶体を出発原料として用いる場合には、加熱焼結時に過飽和固溶体から晶出する炭化タングステンが既存の炭化タングステン上に晶出し、結果的には板状の炭化タングステンが晶出し難くなるという問題がある。

【0006】 本発明は、上述のような問題点を解決したもので、具体的には、炭化タングステンを過飽和に含有した固溶体を用いることなく、出発原料の組成成分と製造条件、特に加熱焼結直前における炭化タングステンの粒径の制御を行うことにより、WC-立方晶系化合物-C<sub>o</sub>系超硬合金において、容易に板状の炭化タングステンを含有させることができる超硬合金の製法及びこの製法により得られる超硬合金に硬質被膜を形成した被覆超硬合金の提供を目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、切削工具としてよく用いられるWC-立方晶系化合物-C<sub>o</sub>系超硬合金の耐摩耗性を低下させずに耐欠損性を向上させるための検討を行っていた所、板状の炭化タングステンの含有した超硬合金は、亀裂の伝播抵抗を向上させることができること、立方晶系化合物が存在していると、板状の炭化タングステンの晶出が抑制されると言われているが、出発原料の組成成分及び加熱焼結直前における炭化タングステンの粒径を制御することにより、容易に板状の炭化タングステンが晶出されるという知見を得て、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】 すなわち、本発明の板状炭化タングステンを有する超硬合金の製法はC<sub>o</sub>及び/又は、Niの粉末1〜25重量%と、周期律表の4a, 5a, 6a族金属の炭化物、窒化物及びこれらの相互固溶体の中の少なくとも1種の立方晶系化合物形成粉末3〜40重量%と、残り炭化タングステン粉末とからなる出発原料を用いて、混合粉碎工程、粉末圧粉体成形工程及び非酸化性雰

雰囲気中での加熱工程を経て超硬合金を作製する方法であって、該混合粉砕工程後における混合粉末中の該炭化タングステンは、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以下であること、該加熱は、 $1450^\circ\text{C}$ 以上で行なわれること、及び該超硬合金中に存在する炭化タングステンの $15\%$ 以上は、 $1\sim 10\mu\text{m}$ の最大寸法で、かつ該最大寸法が最小寸法の2倍以上でなる板状の炭化タングステンからなっていることを特徴とする。

【0009】本発明の超硬合金の製法において用いる出発原料の内、Co及び/又はNiの粉末が1重量%未満になると、焼結後の超硬合金中に含有する板状の炭化タングステン量が少なくなり、耐欠損性への効果が弱くなること、逆に25重量%を超えて多くなると、耐摩耗性が低く実用的でなくなる。また、出発原料の内、立方晶系化合物形成粉末が3重量%未満になると、焼結後の超硬合金中に含有する板状の炭化タングステン量が顕著に減少し、耐欠損性への効果が弱くなること、逆に40重量%を超えて多くなると、立方晶系化合物自体が脆性であることから超硬合金の耐欠損性も低下する。

【0010】この出発原料として用いる立方晶系化合物形成粉末とは、加熱焼結後の超硬合金中に存在する結晶が立方晶構造でなるもの、具体的には、例えばTiC、TiN、Ti(C, N)、Ti(C, O)、Ti(N, O)、Ti(C, N, O)、(Ti, W)C、(Ti, Ta, W)C、(Ti, Ta, Nb, W)C、TaC、NbC、(Ti, Ta)C、(Ta, Nb)C、(Ti, Ta, Nb)Cの粉末を挙げることができる。

【0011】本発明の超硬合金の製法における混合粉砕工程とは、ステンレス容器又は超硬合金で内張りした容器等を用いて、容器内に出発原料と超硬合金製の粉砕介在物、例えばボールとアセトン等の有機溶剤とを入れて、回転式ボールミル、振動ボールミル、アトライター等の方法にて出発原料を混合粉砕する工程のことである。

【0012】混合粉砕後、乾燥し、有機溶剤を気散させて得た混合粉末中に存在する炭化タングステンの平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以下でなることが重要である。この混合粉末中の炭化タングステンの平均粒径を $0.5\mu\text{m}$ 以下にするには、出発原料として用いる炭化タングステンの平均粒径が $2.0\mu\text{m}$ 以下、好ましくは平均粒径 $0.5\sim 1.5\mu\text{m}$ の炭化タングステンをを用いる。使用する炭化タングステンの平均粒径が $2.0\mu\text{m}$ を超えて大きいときには、炭化タングステンのみを、例えば上述の混合粉砕工程でもって微細化し、次いでその中に他の出発原料を混在させて再度混合粉砕することもできる。混合粉砕時の時間は、出発原料として用いる炭化タングステンの粒子の大きさ、出発原料の量と粉砕介在物の量の比率、粉砕介在物の形状、有機溶剤の量、容器の容積と容器内物質の体積の比及び混合粉砕方式によって異なるが、混合粉砕の途中で混合粉末を微量抜取りし、混合粉末中の

炭化タングステンの平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下になるように決定すればよい。

【0013】混合粉砕後に得た混合粉末を粉末圧粉体に成形するには、従来から行われている、例えば金型成形、押出し成形、射出成形、鑄造成形を利用して行うことができる。こうして得た粉末圧粉体を非酸化性雰囲気中で加熱するときは、真空、水素、窒素又は不活性ガス雰囲気中で $1450^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $1500^\circ\text{C}$ 以上で焼結することである。このようにして焼結した後、必要に応じて従来から行われている熱間静水圧処理(HIP処理)を施して、さらに緻密な超硬合金とすることも好ましいことである。

【0014】こうして得た超硬合金は、超硬合金中に存在する炭化タングステンの $15\%$ 以上が板状の炭化タングステンを含有しているもので、ここでいう板状の炭化タングステンとは、超硬合金の任意の断面を走査型電子顕微鏡で観察したときに、三角形、針状、棒状及び台形状の炭化タングステンからなり、それらの粒形の最大寸法が $1\sim 10\mu\text{m}$ で、かつ最大寸法が最小寸法の2倍以上でなるものをいう。

【0015】以上のようにして作製した板状の炭化タングステンを含有した超硬合金の表面に、従来から行われている化学蒸着法(CVD法)や物理蒸着法(PVD法)でもって、周期律表の4a、5a、6a族金属の炭化物、窒化物、酸化物及びこれらの相互固溶体、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、ダイヤモンド、ダイヤモンド状炭素又は立方晶窒化ホウ素の中の少なくとも1種からなる単層もしくは多層の被膜を形成した被覆超硬合金にすると耐摩耗性、耐欠損性及び耐剥離性に優れ、特に切削工具として用いると長寿命になるので好ましいことである。

【0016】

【作用】本発明の製法は、混合粉砕後の混合粉末中に存在する炭化タングステンの粒径と出発原料中に存在させる立方晶系化合物形成粉末を主とする組成成分比が加熱焼結時に板状の炭化タングステンの晶出を促進する作用をしているものである。また、この製法によって得た超硬合金の表面に硬質被膜を形成した被覆超硬合金は、超硬合金中に存在する板状の炭化タングステンの超硬合金と被膜との密着性を高める作用、及び超硬合金内の亀裂伝播を阻止する作用をしているものである。

【0017】

【実施例1】平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ の炭化タングステン(WC粉末)と、45%WC-22%TiC-33%TaC(重量%)の固溶体でなる立方晶系化合物粉末(以下、 $\beta$ tと記載)と、Co粉末を用いて、表1の如く配合した。表1の配合粉末をステンレス製容器中で、超硬合金製ボールとアセトン溶剤と共に混合粉砕し、混合粉砕後の炭化タングステンの平均粒径が表1に示した粒径になった時に混合粉砕を中止し、乾燥して混合粉末を得

た。これら混合粉末を粉末圧粉体に成形した後、本発明品1は1500℃真空焼結、比較品1は1420℃真空焼結、比較品2は1380℃真空焼結により焼結し、それぞれの試料を作製した。こうして得た本発明品1、比較品1及び比較品2の任意の断面を走査型電子顕微鏡で観察し、それぞれの合金組織中に存在している板状の炭化タングステンの割合を求めて、その結果を表1に示し\*

\*た。板状の炭化タングステンの測定は、三角形の炭化タングステンを全て板状炭化タングステンとみなし、他に針状、棒状、台形状の炭化タングステンについては最大寸法及び最小寸法を測定して判断した。

【0018】

【表1】

試料番号	配合組成 (wt%)			混合粉砕後のWC 平均粒径 (μm)	超硬合金中の全WCに対する 板状WCの割合 (vol%)
	WC	βt	Co		
本発明品1	90.2	3	6.8	0.5	15
比較品1	91.2	2	6.8	0.5	10
比較品2	93.2	0	6.8	0.5	10

また、本発明品1、比較品1及び比較品2のそれぞれの超硬合金の硬さ(HV)、50kg荷重におけるピッカース圧痕の4コーナから発生する全クラック長さ、及び室温における抗折力を測定し、それぞれの結果を表2に示した。

【0019】次いで、本発明品1、比較品1及び比較品2の超硬合金の表面に、従来から行われているCVD法でもって、4μm厚さのTiC被膜と2μm厚さのTi(C, N)被膜と0.5厚さのTiN被膜を順に形成し、本発明品1-1、比較品1-1及び比較品2-1を得た。本発明品1-1、比較品1-1及び比較品2-1を用いて、下記の(A)耐摩耗性試験と(B)耐欠損性試験による切削試験を行い、それぞれの結果を表2に併記した。

(A) 耐摩耗性試験

被削材 : S48C (HB: 240~250)

ホルダー : CSBNR2525

チップ形状 : SNGN120408

※切削速度 : 200m/min

送り : 0.3mm/rev

切込み : 1.5mm

評価 : 30分切削後の平均逃げ面摩耗量

20 (V'B)

最大逃げ面摩耗量(VB)及びクレータ摩耗量(Kt)

(B) 耐欠損性試験

被削材 : S48C (HB: 250~260, 4本スロット入り)

ホルダー : CSBNR2525

チップ形状 : SNGN120408

切削速度 : 100m/min

切込み : 1.5mm

評価 : 欠損又はチッピングが生じたときの送りで

30 表わした。

【0020】

【表2】

※

試料番号	硬さ (HV) (kgf/mm <sup>2</sup> )	クラック長 (μm)	抗折力 (kgf/mm <sup>2</sup> )	(A) 耐摩耗性試験			(B) 耐欠損性試験 送り (mm/rev)		
				V'B (mm)	VB (mm)	Kt (mm)	1回目	2回目	3回目
本発明品 1-1	1435	470.6	255	0.50	0.80	0.02	0.35	0.35	0.35
比較品 1-1	1428	480.0	260	0.55	0.90	0.03	0.25	0.25	0.25
比較品 2-1	1423	485.5	288	0.55	0.85	0.02	0.20	0.20	0.20

【0021】

【実施例2】実施例1に記載した出発原料を用いて、表3の如くに配合した。表3の配合粉末を実施例1と同様に処理し、本発明品2は実施例1の本発明品1と同条件で、比較品3は実施例1の比較品1と同条件で、比較品4は実施例1の比較品2と同条件で焼結し、それぞれの★50

★試料を作製した。こうして得た本発明品2、比較品3及び比較品4を実施例1と同様に、板状の炭化タングステンの割合を求めて、その結果を表3に示した。

【0022】

【表3】

試料番号	配合組成 (wt%)			混合粉碎後の WC	超硬合金中の全 WC に対する
	WC	$\beta$ t	Co	平均粒径 ( $\mu$ m)	板状 WC の割合 (vol%)
本発明品 2	82.9	10	7.1	0.1	30
比較品 3	82.9	10	7.1	1.0	12
比較品 4	82.9	10	7.1	1.2	0

また、本発明品 2、比較品 3 及び比較品 4 のそれぞれを実施例 1 と同様にして、硬さ、クラック長、室温抗折力を求めて表 4 に示した。次いで、実施例 1 と同様にして本発明品 2、比較品 3 及び比較品 4 の表面に被膜を形成し、それぞれを本発明品 2-1、比較品 3-1 及び比較品 4-1 とした。これら本発明品 2-1、比較品 3-1 \*

\* 及び比較品 4-1 を用いて、実施例 1 の (A) 耐摩耗性試験と (B) 耐欠損性試験を行い、その結果を表 4 に併記した。

【0023】

【表 4】

試料番号	硬さ (HV) (kgf/mm <sup>2</sup> )	クラック長 ( $\mu$ m)	抗折力 (kgf/mm <sup>2</sup> )	(A) 耐摩耗性試験			(B) 耐欠損性試験 送り (mm/rev)		
				V <sub>B</sub> (mm)	V <sub>s</sub> (mm)	Kt (mm)	1 回目	2 回目	3 回目
本発明品 2-1	1541	491.5	224	0.30	0.50	0.02	0.35	0.35	0.35
比較品 3-1	1550	620.0	228	0.30	0.50	0.03	0.25	0.25	0.25
比較品 4-1	1557	702.0	235	0.30	0.50	0.03	0.20	0.25	0.20

【0024】

【実施例 3】実施例 1 に記載した出発原料を用いて、表 5 の如くに配合した。表 5 の配合粉末を実施例 1 と同様に処理し、本発明品 3 は実施例 1 の本発明品 1 と同条件で、比較品 5 は実施例 1 の比較品 1 と同条件で、比較品 6 は実施例 1 の比較品 2 と同条件で焼結し、それぞれの※

※試料を作製した。こうして得た本発明品 3、比較品 5 及び比較品 6 を実施例 1 と同様にして、板状の炭化タングステンの割合を求めて、その結果を表 5 に示した。

【0025】

【表 5】

試料番号	配合組成 (wt%)			混合粉碎後の WC	超硬合金中の全 WC に対する
	WC	$\beta$ t	Co	平均粒径 ( $\mu$ m)	板状 WC の割合 (vol%)
本発明品 3	72.6	20	7.4	0.3	20
比較品 5	72.6	20	7.4	1.0	10
比較品 6	72.6	20	7.4	1.2	0

また、本発明品 3、比較品 5 及び比較品 6 のそれぞれを実施例 1 と同様にして、硬さ、クラック長、室温抗折力を求めて表 6 に示した。次いで、実施例 1 と同様にして本発明品 3、比較品 5 及び比較品 6 の表面に被膜を形成し、それぞれを本発明品 3-1、比較品 5-1 及び比較品 6-1 とした。これら本発明品 3-1、比較品 5-1 ★

40★及び比較品 6-1 を用いて、実施例 1 の (A) 耐摩耗性試験と (B) 耐欠損性試験を行い、その結果を表 6 に併記した。

【0026】

【表 6】

試料番号	硬さ (HV) (kgf/mm <sup>2</sup> )	クラック長 (μm)	抗折力 (kgf/mm <sup>2</sup> )	(A) 耐摩耗性試験			(B) 耐欠損性試験 送り (mm/rev)		
				V <sub>s</sub> (mm)	V <sub>B</sub> (mm)	Kt (mm)	1回目	2回目	3回目
本発明品 3-1	1566	533.3	203	0.25	0.43	0.03	0.35	0.35	0.35
比較品 5-1	1580	650.0	215	0.25	0.43	0.02	0.25	0.25	0.20
比較品 6-1	1588	704.0	229	0.25	0.42	0.02	0.20	0.20	0.20

【0027】

【実施例4】実施例1に記載した出発原料とNi粉末を用いて、表7の如くに配合した。(Co-Ni比は50:50)表5の配合粉末を実施例1と同様に処理し、本発明品4は実施例1の本発明品1と同条件で、比較品7は実施例1の比較品1と同条件で、比較品8は実施例\*

\*1の比較品2と同条件で焼結し、それぞれの試料を作製した。こうして得た本発明品4、比較品7及び比較品8を実施例1と同様にして、板状の炭化タングステンの割合を求めて、その結果を表7に示した。

【0028】

【表7】

試料番号	配合組成 (wt%)			混合粉碎後のWC	超硬合金中の全WCに対する
	WC	βt	Co	平均粒径 (μm)	板状WCの割合 (vol%)
本発明品4	51.9	40	8.1	0.4	18
比較品7	49.9	42	8.1	1.0	10
比較品8	51.9	40	8.1	1.3	0

また、本発明品4、比較品7及び比較品8のそれぞれを実施例1と同様にして、硬さ、クラック長、室温抗折力を求めて表8に示した。次いで、実施例1と同様にして本発明品4、比較品7及び比較品8の表面に被膜を形成し、それぞれを本発明品4-1、比較品7-1及び比較品8-1とした。これら本発明品4-1、比較品7-1※

※及び比較品8-1を用いて、実施例1の(A)耐摩耗性試験と(B)耐欠損性試験を行い、その結果を表8に併記した。

【0029】

【表8】

試料番号	硬さ (HV) (kgf/mm <sup>2</sup> )	クラック長 (μm)	抗折力 (kgf/mm <sup>2</sup> )	(A) 耐摩耗性試験			(B) 耐欠損性試験 送り (mm/rev)		
				V <sub>s</sub> (mm)	V <sub>B</sub> (mm)	Kt (mm)	1回目	2回目	3回目
本発明品 4-1	1570	540.6	195	0.23	0.42	0.02	0.30	0.30	0.30
比較品 7-1	1595	680.0	197	0.23	0.42	0.02	0.20	0.20	0.20
比較品 8-1	1602	732.0	205	0.23	0.42	0.02	0.20	0.20	0.20

【0030】

【発明の効果】本発明の超硬合金の製法は、板状の炭化タングステンの晶出が容易であること、及び板状の炭化タングステンの晶出割合が高くなるという効果がある。

【0031】また、本発明の製法により得た板状の炭化タングステンの晶出した超硬合金は、クラック長から判★

★断した亀裂の進展が2~25%抑えられるという効果があること、さらにこの超硬合金に被膜を形成した被覆超硬合金は、切削工具として用いた場合、耐摩耗性の低下を起さずに、耐欠損性を顕著に向上させるという優れた効果がある。